Chapitre 2

Principaux types de cristaux

Les solides cristallisés peuvent être répartis en quatre grandes classes selon la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système donc selon la nature du motif constituant le cristal.

- Cristaux métalliques : Le motif est un atome de métal. Les métaux, qui constituent la majorité des éléments, ont des propriétés caractéristiques.
  - Propriétés physiques et mécaniques : fortes conductibilités thermique et électrique, pouvoir réflecteur élevé, dureté, plasticité.
  - Propriétés chimiques : bons réducteurs formants des composés ioniques.

  Les métaux sont constitués d'empilement d'atomes mettant en commun leurs électrons de valence. Cela donne un réseau de cations M+ baignant dans une mer d'électrons délocalisés sur tout le cristal. c'est ce bain d'éléctrons qui assure la liaison métallique et donc la cohésion des métaux.

- Cristaux ioniques : Le motif des cristaux ioniques est constitué d'anions et de cations issus d'éléments d'électronégativités très différentes, par exemple les halogénures ou les oxydes de métaux. La cohésion du cristal est assurée par l'attraction colombienne entre anions et cations.
- Cristaux covalents Les cristaux covalents se présentent sous forme de molécules géantes. Le motif est constitué d'atomes unis par des liaisons covalentes.
  La température de fusion de tels solides est élevée et la conductivité est faible, ce sont des isolants ou des semi-conducteurs.
  L'assemblage rigide par liaisons covalente leur confère une grande dureté. Le diamant (C) est le matériau le plus dur : il raye tous les autres.
- Cristaux moléculaires Le motif des cristaux moléculaires est constitué de molécules mono ou polyatomiques. Ce sont des solides friables dont la température de fusion est très basse.
  On distingue parmi ces interactions faibles la liaison de Van der Waals et la liaison hydrogène.

  Les forces de Van der Waals
  Les forces de Van der waals résultent de l'interaction entre dipôles moléculaires.

  La liaison hydrogène
  Pour expliquer la forte cohésion de l'eau, les interactions de Van der Waals ne suffisent pas, il existe une force intermoléculaire supplémentaire : la liaison hydrogène.
  Une liaison hydrogène est une liaison intermoléculaire de faible énergie, qui se fait entre un atome d'hydrogène à caractère de proton (situé sur un atome plus électronégatif que lui) et un atome possédant une charge partielle négative et un doublet non liant.
  La géométrie de cette liaison est linéaire. Dans l'eau la liaison covalente O-H est allongée.

I. Les cristaux ioniques

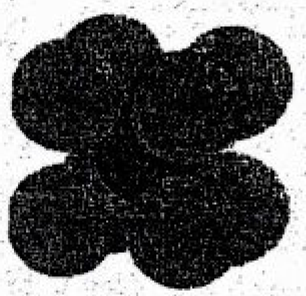
Règles pour comprendre comme sont bâtis les édifices ioniques :
- Tout cristal est électriquement neutre.
- Les ions les plus petits (généralement les cations) occupent les sites interstitiels du sous réseau hôte constitué par les ions les plus gros (généralement les anions).

Les cristaux ioniques se présententt sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.
Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons les structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule MX ou MX2, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion. Par ailleurs, nous allons présenter des exemples de structures ioniques en couche ainsi que quelques unes plus complexes.
Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau.

Les anions, plus volumineux, occupent un réseau dit sous réseau directeur.
Les cations occupent les sites d'insertion (octaédriques, tétraédriques ou cubiques) et forment un réseau secondaire.

I.1. Structures ioniques de type MX

I.1.a. Structure type chlorure de césium CsCl



Dans cette structure, les anions Cl- forment un réseau cubique simple (CS)ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Cs+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type (1/2 1/2 1/2).

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :
Cl-: (000)
Cs+: (1/2 1/2 1/2)
[illegible]

Tr (1/2 1/2 1/2) ⟹

Origine sur le cation :
Cs+: (000)
Cl-: (1/2 1/2 1/2)

Nombre de motifs

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl- comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs+ : le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc : Z=1

Coordinence

Chaque cation Cs+ est entouré par 8 anions Cl- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl- est entouré par 8 cations Cs+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$.
Donc, Cs+/Cl- = {8} et Cl-/Cs+ = {8}. On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

Conditions de tangence et de stabilité

A la limite, les ions qui constituent le réseau de base (ici les ions chlorures) sont tangents entre eux (cad ils ne peuvent pas être plus proche), on a donc :

Tangence des anions, ici selon une arête du cube, soit $2r^- = a$
On écrit maintenant la tangence cation-anion, ici selon la grande diagonale du cube, soit :
$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$
soit : $r^+ / r^- = \sqrt{3} - 1 = 0,73$
Cette valeur est une valeur limite où il y a à la fois tangence cation-anion et tangence des anions.

Si le rapport est inférieur à cette valeur, alors il n'y a pas tangence cation-anion et le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (c-a-d, il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

Donc le rapport r^+ / r^- doit être SUPERIEUR à 0,73 (les cations s'insèrent donc en écartant un peu les anions, mais sont bien stables dans le site cubique).

Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site cubique (coordinence 8) est :

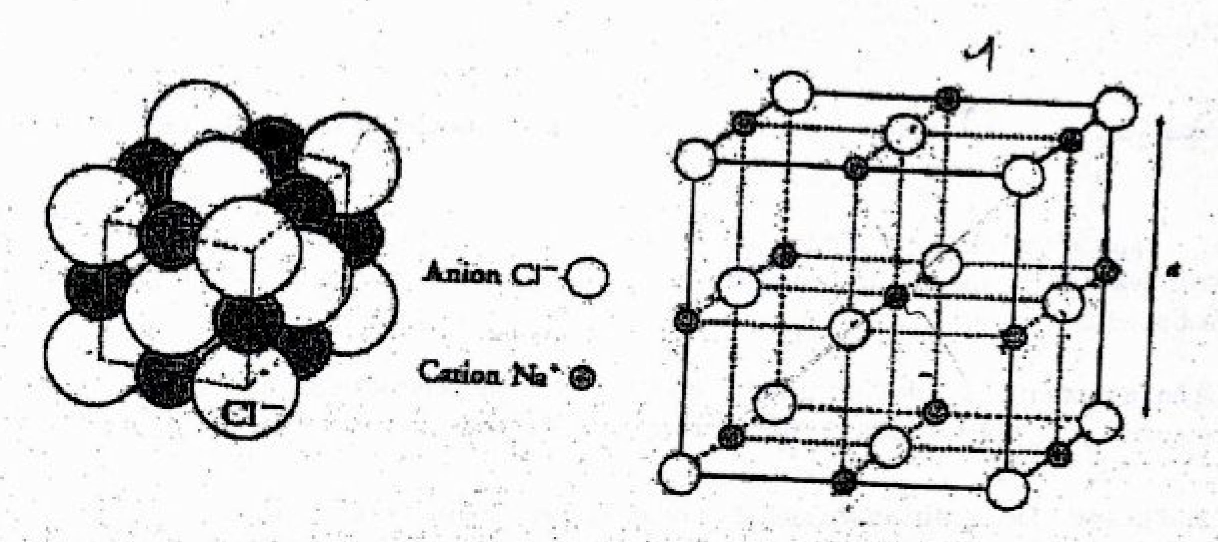
$$r^+ / r^- \geq \sqrt{3} - 1 \; (r^+ / r^- \geq 0,73).$$

Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions. La coordinence 8 est alors impossible. On prend 1 comme valeur limite, car au-delà le cation devient plus gros que l'anion et il suffit alors de raisonner sur le rapport inverse r^- / r^+.

Exemples de structures CC de type CsCl

CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, Exemples de C.C

I.1.b. La structure du type NaCl



Le chlorure de sodium cristallise dans le système cubique avce 4 motifs par maille : les ions Cl- sont situés aux sommets et aux centres des faces (sous réseau cubique faces centrées) et les ions Na+ occupent tous les sites octaédriques : au milieu des arrêtes et au centre du cube.

Stœchiométrie de la maille

Dans cette maille, il y a 8 ions chlorures (ceux des sommets) qui contribuent pour 1/8 dans la maille et 6 ions chlorures (ceux des faces) qui contribuent pour 1/2 soit au total $Z = 8.\ 1/8 + 6.\ 1/2 \Leftrightarrow Z = 4$ chlorures par maille.
Il y a 12 ions sodium (ceux des arêtes) apportant une contribution 1/4 à la maille et 1 ion sodium (celui du centre) apportant une contribution de 1
$Z = 12.\ 1/4 + 1 \Leftrightarrow Z = 4$ sodium par maille.
On a bien sur une stoechiométrie 1 : 1 (forcément car type MX), avec Z = 4.

La maille contient donc 4 groupements formulaires NaCl.

Coordonnées réduites
Origine sur l'anion:
Cl^-: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Na^+: (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Coordinence
Chaque ion sodium dans un site Oh est entouré de 6 ions chlorure, et se trouve donc en coordinence 6.
De même, chaque chlorure est dans un octaèdre de sodium et est donc aussi en coordinence 6.
Donc, $Na^+/Cl^- = \{6\}$ et $Cl^-/Na^+ = \{6\}$
Il s'agit d'une coordinence octaédrique 6-6.

Conditions de tangence et de stabilité

Les ions qui constituent le réseau de base (ici les ions chlorures) sont tangents entre eux .
Tangence des anions, ici selon la diagonale d'une face, soit $4\,r^- = a\sqrt{2}$
On écrit maintenant la tangence cation-anion, ici selon une arête du cube, soit : $2\,r^+ + 2\,r^- = a$
soit : $r^+ / r^- = \sqrt{2} - 1 = 0{,}41$

Cette valeur est une valeur limite où il y a à la fois tangence cation-anion et tangence des anions.

Si le rapport est inférieur à cette valeur, alors il n'y a pas tangence cation-anion et le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (cad il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

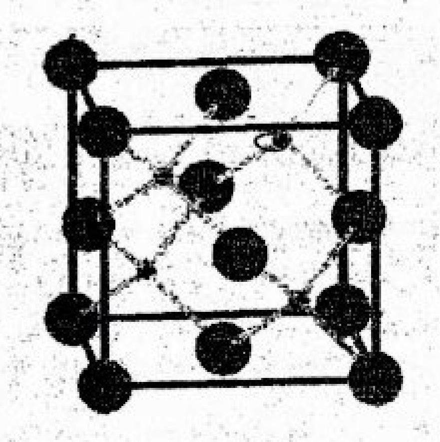
Donc le rapport r^+ / r^- doit être SUPERIEUR à 0,41 (les cations s'insèrent donc en écartant un peu les anions, mais sont bien stables dans le site O).

Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site O (coordinence 6) est
$r^+ / r^- \geq \sqrt{2} - 1$; ($r^+ / r^- \geq 0,41$)
Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions. La coordinence 6 est alors impossible et la seule structure stable est la structure blende de coordinence 4,4.

Exemples de structures CFC de type NaCl

LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI,
AgCl, AgBr,
MgO, CaO, SrO, BaO, CaS, SrS, MgSe, CaSe, SrSe, BaTe, BaSe
MnO, FeO, NiO, CoO, CdO
TiC, TiN, LaN

I.1.c. Structure type ZnS blende : coordinence 4-4



Le sulfure de zinc cristallise dans le système cubique avec 4 motifs par maille. Les ions S2- sont situés aux sommets de la maille et aux centres des faces. Les ions Zn2+, tous à l'intérieur de la maille, occupent la moitié des sites T, c-a-d, les centres de quatre des huit petits cubes d'arête a/2.

Stœchiométrie de la maille

Dans cette maille, il y a 8 ions sulfures (ceux des sommets) qui contribuent pour 1/8 dans la maille et 6 ions chlorures (ceux des faces) qui contribuent pour 1/2, soit au total $Z = 8 . 1/8 + 6 . 1/2 \Leftrightarrow Z = 4$ sulfures par maille.

Il y a 4 ions zinc, tous contenus dans la maille, soit Z = 4 ⇔ Z = 4 zinc par maille.

On a bien sur une stoechiométrie 1 : 1 (forcément car type MX), avec Z = 4, donc 4 groupements formulaires ZnS par maille.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

S^{2-}: (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Zn^{2+}: (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

Coordinence

Chaque ion zinc étant dans un site tétraédrique est donc entouré de 4 ions sulfure, et se trouve donc en coordinence 4.

De même, chaque sulfure est dans un tétraèdre de zinc et est donc aussi en coordinence 4.

Il s'agit d'une coordinence tétraédrique 4-4.

Conditions de tangence et de stabilité

A la limite, les ions qui constituent le réseau de base (ici les ions sulfures) sont tangents entre eux (cad ils ne peuvent pas être plus proches), on a donc :

Tangence des anions, ici selon la diagonale d'une face, soit $4r^- = a\sqrt{2}$

On écrit maintenant la tangence cation-anion, ici selon la grande diagonale du cube d'arête a/2, soit : $2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}/2$

D'où : $r^+ / r^- = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0{,}23$

Cette valeur est une valeur limite où il y a à la fois tangence cation-anion et tangence des anions.

Si le rapport est inférieur à cette valeur, alors il n'y a pas tangence cation-anion et le cation n'est pas stable dans le site formé par les anions (cad il peut entrer, mais il peut aussi sortir facilement).

Donc le rapport r^+ / r^- doit être SUPERIEUR à 0,23 (les cations s'insèrent donc en écartant un peu les anions, mais sont bien stables dans le site T).

Conclusion : la condition de stabilité d'un cation en site T (coordinence 4) est :

$$r^+ / r^- \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \quad ; \quad (r^+ / r^- \geq 0{,}23)$$

Bien sûr, si le rapport est trop supérieur à cette valeur, l'insertion des cations se ferait en cassant le réseau des anions. La coordinence 4 est alors impossible. En effet, on a vu précédemment que pour $r^+ / r^- \geq 0{,}41$, les cations sont plus stables en coordinence 6.

La condition de stabilité de la structure blende dans le modèle ionique idéal de sphères indéformables est donnée par l'encadrement suivant : $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq x \leq \sqrt{2} - 1$

$0{,}23 \leq x \leq 0{,}41$ structure Blende (modèle ionique idé



<u>Exemples de structures blende de type ZnS</u>
ZnO,
BeS, MnS, ZnS, CdS, HgS
BeSe, MnSe, ZnSe, HgSe
BeTe, ZnTe, CdTe, HgTe,
CuCl, CuBr, CuI
SiC

I.1.d. Résumé sur les cristaux ionique MX cubiques

Les différents solides ioniques cubiques de type MX se répartissent selon les trois grandes classes de mailles en fonction du rapport du rayon du cation (r^+) au rayon de l'anion (r^-) :

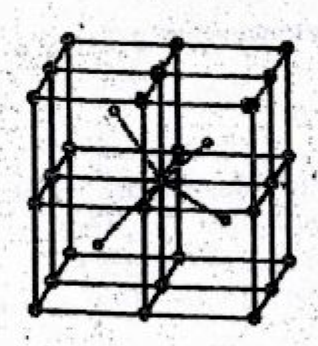
0,23 — 0,41 — 0,73 — 1 → r^+ / r^-

Structure type :	ZnS blende	NaCl	CsCl
Coordinence :	4-4	6-6	8-8
Sites occupés :	moitié des T	tous les O	tous les cubiques

Les frontières sont floues : en effet, un solide de rapport r^+ / r^- égal à par exemple 0,5 peut, sous certaines conditions particulières, cristalliser sous la forme blende, vu le critère géométrique (r^+ / r^-). Il ne pourra pas cristalliser sous la forme CsCl .

<u>I.2.Strucures ioniques de type MX2</u>

I.2.a. Structure type fluorine CaF2 : coordinence 8-4



Les rayons ioniques des ions Ca2+ et F- étant: r(Ca2+)=1.12Å et r(F-)=1.31Å, le rapport r+/ r-=0.855 Å appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0.732 \leq r+/ r- \leq 1$). Or si la structure CaF2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F- (sommets de la maille) et un cation Ca2+ (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca2+ doit être de 50% seulement: les cations Ca2+ occuperaient la moitié des sites de coordinence 8 formés par les anions F-.

En effet, l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF2 dérive de CsCl : elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête a/2. Les cations Ca2+ occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête a/2 en quinconce.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:

F-: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2)

Ca2+: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (3/4 3/4 3/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:

F-: (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4)
(1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4)

Ca2+: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca2+ sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a (CFC). Les anions F- occupent les centres des 8 petits cubes d'arête a/2.

Les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de type (3/4 3/4 3/4).

Nombre de groupements formulaires

La maille comprend 4 cations Ca2+ et 8 anions F-. Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF2 par maille.

Coordinence

Chaque cation Ca2+ est entouré de 8 anions F- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Chaque anion F- est entouré de 4 cations Ca2+ situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca2+ et 4 pour les anions F- (coordination 8-4).

Ce type de structure existe dans CaF2, SrF2, BaF2, SrCl2, SnF2, PbF2, CeO2…….

I.2.b. Structure antifluorine :coordinence 4-8.

Il existe une structure antifluorine (qui n'est que la structure inverse de la fluorine) qui correspond à des solides de type anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, séléniures, tellurures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu2S, Cu2Se……….

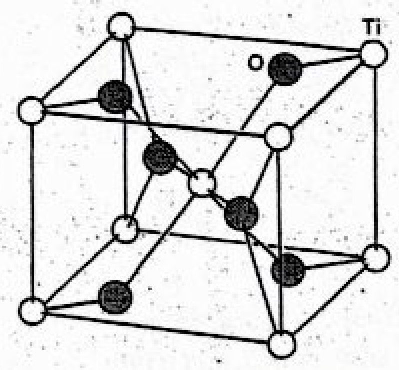
Exemple : K2O

Les ions O2- remplacent les ions Ca2+ constituant ainsi un réseau CFC.



Les ions K+ remplacent les ions F- occupant tous les sites tétraédriques cad le centre de tous les petits cubes d'arête a/2 : ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille a/2.
La coordinence du cation K+ est donc 4, celle de l'anion O2- est 8: c'est une coordination 4-8 8.
La structure, avec 8 cations K+ et 4 anions O2- par maille comporte donc 4 motifs K2O par maille.

I.2.c. Structure rutileTiO2



La structure du rutile tire son nom d'une forme minérale de l'oxyde de titane TiO2
La structure du rutile est constituée d'un réseau hc d'anions O2- où les cations Ti4+ occupent la moitié des sites octaédriques.

Coordinence
Chaque atome Ti est entourée de 6 atomes O et chaque atome O est entouré de 3 atomes Ti.
La structure du rutile est donc en coordinence 6-3.

Motif formulaire
La maille contient 2 Ti (~~réseau hc~~) et 4 O
Donc 2 groupements formulaire TiO2 ; Z = 2

Exemples de structures de type rutile
Le minerai principal de l'étain SnO2 et quelques fluorures

I.3. structures ioniques en couche

I.3.a. Structure type CdCl2 (Chlorure de Cadmium)

CdCl2 peut être décrit comme un empilement compact compact cfc des ions Cl-dans lequel les cations Cd2+ occupent la moitié des sites octaédriques ,et ceci de manière alternée (couches alternativement remplies ou vides) d'où le caractère en couche de la structure.

Motif formulaire
Z = 1 (CdCl2)

Coordinence
[Cd2+] = 6
[Cl-] = 3

Donc $CdCl_2$ est en coordinence 6-3.

I.3.b. Structure type CdI_2 (Iodure de Cadmium)

h-c

CdI_2 peut être décrit comme un empilement HC d'ions I^-, les cations de Cd^{2+} remplissant la moitié des sites octaédriques, et ceci un plan sur deux, d'où le caractère bidimensionnel en couche.

Motif formulaire
Cd à (0,0,0)
2I à (2/3,1/3,1/4) et (1/3,2/3,3/4)
1 groupement formulaire CdI_2 par maille

Coordinence
Cd: 6 (octaédrique)
I: 3 (pyramide triangulaire)
Donc CdI_2 est en coordinence 6-3 .

I.4. structures ioniques complexes

I.4.a. Structure de type spinelle AB_2O_4

Les spinelles sont parmi des oxydes minéraux les plus importants et représentent une source notable de métaux pour l'industrie extractive.

C'est une structure cristalline commune de composition type AB_2O_4 ou A est un cation en site tétraédrique (entouré de 4 oxygènes) et B, deux cations en sites octaédriques (entouré de 6 oxygènes). Ce type de structure cubique compact est souple et stable sur une large gamme de pression et de température. Parmi les minéraux les plus connus possédant la structure spinelle, citons notamment le spinelle $MgAl_2O_4$, la magnétite Fe_3O_4, la chromite $FeCr_2O_4$.

II. Les cristaux métalliques

Les métaux cristallisent selon trois modèles structuraux : les deux structures compactes d'empilement de sphères rigides (cfc et hc) et la structure cubique centrée (cc).

Les deux structures compactes (cfc et hc) ainsi que la structure non compacte (cc) ont déjà été décrites dans le chapitre précédent.
De nombreux métaux cristallisent dans le type structural cubique à faces centrées compact (cfc). IL s'agit de : Al, Ca alpha, Sr alpha, Co béta, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au…
D'autres nombreux métaux cristallisent dans la structure hexagonale compacte (hc), c'est le cas de : Be, Mg, Ca béta, Sc alpha, Y alpha, Ti alpha, Zr alpha, Re, Ru, Os, Zn…
Le modèle de type structural (cc) est le fer alpha. D'autres métaux adoptent cette structure : Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ca gamma, Sr gamma, Cr alpha, Mo, Mn delta…



III. Cristaux covalents

Les cristaux covalents sont un assemblage d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons covalentes.
Les cristaux peuvent s'étendre dans les trois directions de l'espace (cristaux tridimensionnels), ou dans seulement deux directions (cristaux bidimensionnels ou lamellaires), ou même dans une seule direction.

III.1. Structure diamant

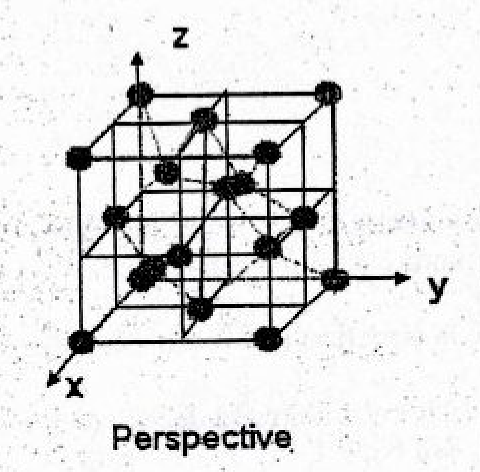
Le diamant est la phase de haute pression du carbone C

$C : 1s^2 2s^2 2p^2$. Donc $N_v = 4$

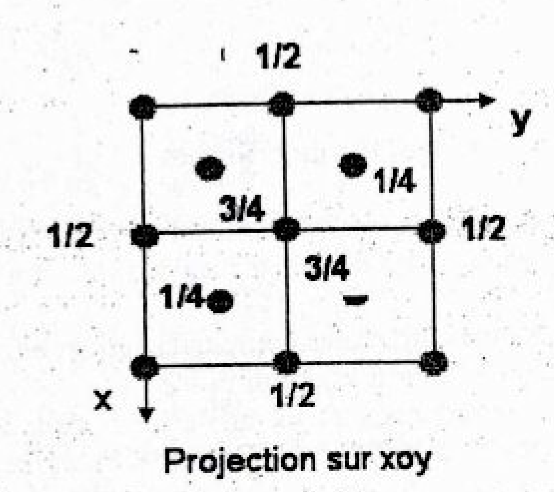
Tétraèdre régulier

Le carbone est tétravalent (il a quatre liaisons covalentes avec ses voisins).

Le diamant est la variété allotropique cubique du carbone et sa structure constitue le modèle type des corps simples des éléments de la colonne 4 de la classification périodique comme Si, Ge.
Chaque atome de carbone a donc un environnement tétraédrique.



Perspective



Projection sur xoy

Quatre atomes de carbone sont situés aux sommets de la maille et au centre de chaque face, constituant un réseau cubique à faces centrées. Quatre autres atomes (à l'intérieur de la maille) occupent les centres de quatre des huit petits cubes d'arête a/2. La moitié des sites tétraédriques sont occupés. Il s'agit donc d'une structure analogue à celle de la blende, étudiée plus haut.

Dans le diamant, chaque atome de C est lié à tous ses voisins de la même façon. Le diamant est donc isotrope : il a les mêmes propriétés dans les trois directions de l'espace.

Coordonnées réduites

C_{cfc} :(000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
C_T : (1/4 1/4 1/4) (1/4 1/4 1/4) (3/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 3/4)

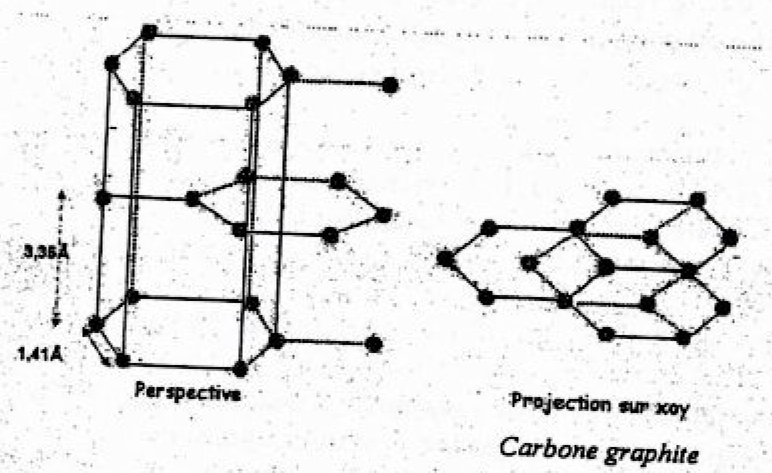
Coordinence :4

Remarque :
Dans la structure diamant, à chaque noeud de la maille élémentaire est associé un motif de 2 atomes en position (0,0,0) et (1/4 ,1/4,1/4)

Ainsi, elle est formée de 2 réseaux C.F.C. déplacés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale. C'est le cas par exemple du silicium, matériau utilisé à plus de 90 % dans les circuits électroniques. C'est le cas aussi des matériaux binaires comme le CdS et l'AsGa où un des réseaux est occupé par les atomes d'une espèce et le second par ceux de l'autre espèce.

III.2. Le graphite

Le graphite est la forme stable du carbone dans les conditions de température et de pression normales.
Diamant et graphite sont deux variétés allotropiques du carbone.
Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets plans, séparés les uns des autres de 335 pm. Chaque feuillet a une structure en nid d'abeilles, dans laquelle chaque atome de carbone est entouré de 3 voisins, selon une géométrie trigonale. La maille est hexagonale de hauteur égale à deux fois la distance interfeuillets.



Carbone graphite

Dans le graphite, un atome de C est lié de façon identique à ses trois voisins dans le même feuillet que lui, mais est lié beaucoup plus faiblement à ses voisins dans les couches supérieure et inférieure.
Le graphite est donc fortement anisotrope : on s'attend à avoir des propriétés différentes dans les plans des feuillets, et perpendiculairement aux feuillets.

IV. Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont rares à l'état naturel, à l'exception notable de la glace mais il est possible d'en former à partir de presque toutes les molécules, à condition de descendre suffisamment bas en température. On sait ainsi réaliser des cristaux de la plupart des gaz légers (O_2, N_2,
CO_2, etc) et de très nombreuses molécules organiques. La cristallisation des protéines ou de l'ADN permet d'élucider leur structure.

Un cristal moléculaire est un assemblage peu stable d'entités très stables. La cohésion du cristal est assurée par des interactions intermoléculaires faibles, de type Van der Waals ou liaison hydrogène .
Lors d'un changement d'état, seules les liaisons intermoléculaires sont créées ou rompues. Les températures de fusion, d'ébullition ou de sublimation de tels solides sont donc généralement peu élevées.

IV.1. Cas de la glace

La glace existe sous 6 formes allotropiques. La structure stable sous pression atmosphérique est la glace I, de type diamant :
Chaque atome d'oxygène est au centre
– d'un tetraèdre régulier formé par quatre atomes d'oxygène
– d'un tétraèdre irrégulier formé par quatre atomes d'hydrogène
On constate que la glace a une température de fusion remarquablement élevée par rapport aux hydrures de la même période. Il existe donc des interactions particulières, autres que les liaisons de Van der Waals, à prendre en compte entre les molécules d'eau, tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Ces interactions sont appelées liaisons hydrogène, d'énergie entre 10 et 40 kJ/mol.
Cette liaison est une interaction de nature électrostatique, qui peut avoir lieu entre un atome d'hydrogène lié à un atome X très électronégatif (O, F, N, et peut-être Cl) et un autre atome Y très électronégatif (O, F, N, et Cl). Cette liaison est maximale quand X, H et Y sont alignés.
Dans la glace I, chaque molécule d'eau engage 4 liaisons hydrogène selon une géométrie tétraédrique.
La longueur des liaisons O–H est 96 pm au sein d'une molécule et 180 pm entre deux molécules, soit une distance de 276 pm entre deux atomes d'oxygène.
La structure de la glace n'est pas compacte du fait de l'alignement des atomes. Ceci explique pourquoi la glace est moins dense que l'eau. On explique également pourquoi on peut faire fondre la glace par compression : les liaisons hydrogène sont alors rompues car les atomes ne sont plus alignés.

Chapitre annexe

Le réseau réciproque, un nouvel espace nécessaire pour comprendre la diffraction des RX par les solides cristallins

Dans les chapitres précédents, nous avons appris à caractériser toute structure cristalline sur la base de sa composition chimique, son groupe d'espace et les coordonnées atomiques des atomes indépendants par symétrie.
En pratique, c'est très souvent l'inverse qui se présente, à savoir comment identifier voir même déterminer la structure cristalline d'un composé inconnu à l'échelle atomique.
Pour résoudre ce problème, on utilise le phénomène de la diffraction.
Définition: La diffraction est un phénomène ondulatoire qui se manifeste par la redistribution dans l'espace d'une onde incidente suite à une interaction avec un objet. L'amplitude et la phase de l'onde dépendent de l'interaction.

Quels types de radiation donnent lieu au phénomène de la diffraction pour la matière, qu'elle soit cristalline ou non?
En général, il existe trois possibilités
1. Les rayons X durs
2. Les électrons
3. Les neutrons

Afin de comprendre le phénomène de la diffraction et d'interpréter ses lois, nous allons introduire un nouveau concept appelé « **réseau réciproque** ». Cette notion se dérive à partir du réseau cristallin et est particulièrement utile dès que l'on parle de diffraction.
De même qu'il existe un maille formée par les trois vecteurs de base (a, b et c ou ce qui est équivalent a1, a2 et a3), il existe aussi une maille du réseau réciproque formée par trois vecteurs de base réciproques. Ces vecteurs sont appelés a*, b* et c* ou encore a1*, a2* et a3*

A .1.Vecteurs du réseau réciproque

Nous sommes maintenant en mesure de donner la définition des **vecteurs du réseau réciproque a*, b*** et **c*** si **a, b** et **c** sont les vecteurs du réseau (direct).

$$\mathbf{a}^* = \frac{b \wedge c}{a(b \wedge c)} \qquad \mathbf{b}^* = \frac{c \wedge b}{a(b \wedge c)} \qquad \mathbf{c}^* = \frac{a \wedge b}{a(b \wedge c)}$$

Notons que $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})$ et $(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})$ sont les produits scalaires, respectivement vectoriels des deux vecteurs **a** et **b**. De plus, $V = V = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}).c = \mathbf{a} \wedge (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})$ est le volume de la maille formée par les trois vecteurs de base **a, b** et **c**.
On dérive aisément les relations suivantes à partir de la définition des vecteurs réciproques.
$a.a^* = 1$; $b.a^* = 0$; $c.a^* = 0$
et que $VV^* = 1$, où $V^* = (\mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*) \cdot \mathbf{c}^*$ est le volume de la maille du réseau réciproque.
La relation inverse est aussi valable.

Tout point du réseau réciproque peut être décrit par le vecteur **R***=*h***a***+*k***b***+*l***c*** si *h*, *k* et *l* sont des entiers. Nous allons montrer l'importance des vecteurs du réseau réciproque pour exprimer le phénomène de la diffraction. Tout d'abord nous allons encore déduire une propriété importante du vecteur du réseau réciproque pour la description des plans réticulaires.

A chaque famille (de plans réticulaires h k l) du réseau cristallin (réseau direct) correspond une rangée du réseau réciproque, perpendiculaire au plan (h k l), et de distance nodale :

$$|R^*_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$ où : d_{hkl} est la distance inter- réticulaire

Les indices [h* k* l*] d'une rangée du réseau réciproque sont identiques aux indices de Miller (hkl) du système de plans associé du réseau direct (c'est-à-dire orthogonal à la rangée).
On notera donc [h k l] * les indices d'une rangée du réseau réciproque.
Donc pour calculer la distance interréiculaire d_{hkl}, il faut au préalable connaitre le réseau réciproque et calculer la norme du vecteur de translation du réseau réciproque.
En d'autre terme, tout vecteur du réseau réciproque est normal à une série de plans réticulaires équidistants de *d*=1/||**R** ||.

La propriété que tout vecteur du réseau réciproque est normal à une série de plans réticulaires est utilisée pour
– Caractériser des séries de plans réticulaires dont on souhaite caractériser les propriétés physiques (surface, etc.)
– Caractériser les faces macroscopiques des cristaux
Chaque face cristalline macroscopique est caractérisée par ses **indices de Miller**. Les indices de Miller ne sont rien d'autre que les trois indices entiers des vecteurs du réseau réciproque **divisés par leur dénominateur commun**. Ceci est compréhensible car toutes les normales ||**R** || et *n*||**R** ||, (*n*=entier) représentent la même face macroscopique.

[illegible] du rutile est contrainte à porter des positions [illegible] Ti [illegible]
Les ions Ti^{4+} occupent les sites (Ti_s) et [illegible] (Ti_c) du prisme droit [illegible] (réseau quadratique centré) quatre O^{2-} [illegible] sont situés sur les [illegible] supérieur et inférieur du [illegible] deux autres ions O^{2-} [illegible] sont à l'intérieur du [illegible]

